

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-077620

(43)Date of publication of application : 21.04.1986

(51)Int.Cl.

C01B 33/28
B01J 29/28
// C07C 2/86
C07C 15/08

(21)Application number : 59-199800

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.09.1984

(72)Inventor : OTAKE MASAYUKI
TSURITA YASUSHI

(54) ZEOLITE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a zeolite compsn. useful as a novel catalyst by all wing an aq. mixture contg. sparingly water-soluble alumina source, silica source, and phosphate source, together with org. amine or quat. ammonium ion to cause hydrothermal reaction.

CONSTITUTION: An aq. mixture contg. sparingly water-soluble alumina source, silica source, and phosphate source together with an org. amine or a quat. ammonium ion is prepd. The aq. mixture is charged in an autoclave and heated to cause hydrothermal reaction. Crystalline aluminophospho silicate is obtd. by filtering the reaction liquid. The principal powder X-ray diffraction peaks of the zeolite compsn. are given in Table 1 and 2. The zeolite compsn. is suited as catalyst for reactions requiring shape selectivity, such as prepn. of dialkyl benzene compds., synthesis of hydrocarbon from methanol, etc.

| 表 1 | | 表 2 | |
|------------|----|------------|----|
| 面積 (Å) | 強度 | 面積 (Å) | 強度 |
| 11.1 ± 0.3 | 中 | 11.1 ± 0.3 | 中 |
| 10.0 ± 0.3 | 中 | 10.1 ± 0.3 | 中 |
| 7.2 ± 0.3 | 弱 | 6.7 ± 0.3 | 弱 |
| 7.1 ± 0.3 | 弱 | 5.7 ± 0.3 | 弱 |
| 5.3 ± 0.3 | 弱 | 5.4 ± 0.3 | 弱 |
| 4.7 ± 0.3 | 弱 | 5.3 ± 0.3 | 弱 |
| 3.9 ± 0.3 | 弱 | 4.6 ± 0.3 | 弱 |
| 3.2 ± 0.3 | 弱 | 4.3 ± 0.3 | 弱 |
| 2.5 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 2.4 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 2.3 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 2.2 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 2.1 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 2.0 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.9 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.8 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.7 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.6 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.5 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.4 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.3 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.2 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.1 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 1.0 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.9 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.8 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.7 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.6 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.5 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.4 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.3 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.2 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |
| 0.1 ± 0.3 | 弱 | 4.2 ± 0.3 | 弱 |

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特許公報(B2)

平5-51533

⑬ Int.Cl.⁵... 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成5年(1993)8月2日
 C 01 B 33/34 C 6750-4G
 B 01 J 29/00 M 7038-4G
 C 07 C 2/86 8619-4H
 15/08
 // C 07 B 61/00 3 0 0

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ゼオライト組成物

⑯ 特 願 昭59-199800

⑰ 公 開 昭61-77620

⑱ 出 願 昭59(1984)9月25日

⑲ 昭61(1986)4月21日

⑳ 発 明 者 大 竹 正 之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
 会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 釣 田 享 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式
 会社総合研究所内

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

審 査 官 山 岸 勝 喜

㉔ 参 考 文 献 特開 昭59-35018 (JP, A)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 水に難溶性のアルミナ源とシリカ源・リン酸
 源及びテトラアルキルアンモニウムブロミドとを
 含有する水性混合物を水熱反応させることにより
 得られる結晶性アルミノホスホシリケートであつ 5
 て、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1~50、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$
 モル比が0.01~10であり、かつ、主要な粉末X線
 回折ピークが下記表-1又は表-2で示されるも
 のであることを特徴とするゼオライト組成物。

面間隔(Å)

ピーク強度

3.85±0.07

強

3.71±0.05

強

3.04±0.03

弱

2.99±0.02

弱

2.94±0.02

弱

表 - 2

面間隔(Å)

ピーク強度

11.2±0.2

中

10.1±0.2

中

6.73±0.2

弱

5.75±0.1

弱

5.61±0.1

弱

5.03±0.1

弱

4.62±0.1

弱

4.39±0.08

弱

3.86±0.07

強

3.73±0.07

中

3.49±0.07

弱

3.07±0.05

弱

表 - 1

面間隔(Å)

ピーク強度

11.1±0.3

中~強

10.0±0.3

中~強

7.4±0.2

弱

7.1±0.2

弱

6.3±0.2

弱

6.04±0.2

弱

5.56±0.1

弱

5.01±0.1

弱

4.60±0.08

弱

4.25±0.08

弱

| 面間隔(Å) | ピーク強度 |
|-----------|-------|
| 3.00±0.05 | 弱 |
| 2.01±0.02 | 弱 |

2 特許請求の範囲第1項に記載のゼオライト組成物において、該アルミナ源が擬ペーサイトであることを特徴とするもの。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はゼオライト組成物に関する。詳しくは本発明は新規な結晶性アルミノホスホシリケート多孔体に関するものである。

〔従来の技術〕

周知の如くゼオライトは触媒を始めとして吸着剤、イオン交換剤などの広範な用途を有している。触媒としては例えば石油のクラッキング用として大量に利用されている。これはゼオライトが強い固体酸点を具備すると共に耐熱性等の実用的な側面においても優れているためである。また、ゼオライト触媒は反応選択性の面でも良好である。ゼオライトは一般的にはアルミノシリケートであり、その結晶は強固で均一な細孔構造を構築しているため分子の大きさをある程度まで識別でき、反応の選択性を有する。そのため反応の選択性が重要となる反応では、ゼオライト触媒の占める位置は大きい。

ゼオライトは結晶であり、その粉末X線パターンを観測すれば、異なる構造のゼオライトではその構造を反映する粉末X線回折図が異なるものとなる。このようにして識別されたゼオライトの数は、天然ゼオライトで約40種、合成ゼオライトで百数十種に及ぶと言われている。これはゼオライトが比較的簡単な化合物の組合せから生じる結晶ではあるが、生成物は必ずしも熱力学的に最も安定な相ではなく準安定相のためである。

ゼオライトは、まずその骨格構造により特徴づけられるが、それ以外の性質も重要であり、特に触媒として使用する場合には、同一骨格構造のゼオライトであつても他の諸性質の相違が反応活性に大きな影響を及ぼす。例えばゼオライトのシリカ/アルミナ比は固体酸点の数や強度に関与し、結晶の大きさは反応選択性に関係する。また、触媒活性点の分布位置も反応活性、生成物分布に影響する可能性がある。

合成ゼオライト、特に結晶性アルミノシリケートゼオライトは、一般的に言えば、少なくともアルミナ源、シリカ源、水酸化物源及び水からなる混合物を加熱することにより合成される。加熱は実用上約80℃から約300℃の温度で自己水蒸気圧下を実施され、この反応は通常、水熱反応と称されている。ゼオライトの製造法は、R.M.Barrerらの先駆的研究以来、その実用上の重要性から数多くの研究が実施されている。

近年に至り、アルミナ源、シリカ源、水酸化物源及び水からなる混合物にさらに有機アンモニウムイオン、有機アミン等の有機テンプレート剤を添加することにより、従来とは異なる結晶構造を有するゼオライトが生成することが報告された。このようなゼオライトとしては、例えばZSM-5あるいはZSM-11などのいわゆるペンタシル型ゼオライトが代表的なものである。ペンタシル型ゼオライトは酸素10員環より成る細孔を有するために効果的な形状選択性を示す。このゼオライトは特にメタノールからのガソリン合成、芳香族化合物の選択的合成等に優れた触媒となる。ペンタシル型ゼオライトはその独自の構造の他、天然ゼオライトあるいはそれまで知られていた合成ゼオライトに比較してシリカ/アルミナモル比が高いことも特徴であり、そのシリカ/アルミナモル比は約20からほぼ無限大まで変化させることができる。

上記のペンタシル型ゼオライト、特にZSM-5型ゼオライトに代表されるいわゆる高シリカゼオライトは、従来のゼオライトに比較して反応選択性、触媒寿命の点などで卓越する場合が多いため、その合成法に関しては種々の角度から研究され、様々な製造法が提案されている。ZSM-5ゼオライトにおける研究の一部を概略的にまとめると、

- ① より安価な有機テンプレート剤を使用した合成法（特開昭53-134799、特開昭55-67522など）
- ② より規定された形態の結晶の合成法、特に大きい結晶サイズの製造法（特開昭56-45819、特開昭56-114817など）
- ③ アルミニウムの分布位置の制御（USP 4088605）あるいは複合化したゼオライト（特開昭58-24353）

5

6

④ 格子中のアルミニウムの一部または大部分を他の元素、例えばホウ素、鉄、ガリウム等に置換したゼオライト（特開昭53-55500）などが挙げられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、ゼオライトは通常化学的に厳密、画一的には限定しがたいゲルから合成されるために、仕込み組成比の他、水熱反応条件、室温での熟成時間、原料源の違いなどにより生成するゼオライトが異なる場合もある。即ち、ゼオライト生成過程は非常に複雑であり、今までのデータを参考にして帰納的にゼオライト設計を行うことはある程度可能なものの、新規な結晶構造を得るためにはどのような合成条件が必要かを演繹的に考えることは困難である。そのため、現状のゼオライト合成においては、試行錯誤的な要素が多い。この点は研究報告例の多いZSM-5型ゼオライトにおいても同様である。さらに触媒活性、選択性をゼオライト合成段階から完全に制御するのは困難な状況にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは以上のような背景に鑑み、一層有効なゼオライト合成法について鋭意検討を重ねた結果、従来のゼオライト合成、特にペンタシル型ゼオライト合成に使用された例がほとんどないアルミナ源を用いると共に、リン酸源を共存させることにより、いくつかの特徴を有する新規なゼオライト組成物を見出すに至った。さらに、これらを触媒として適用した際には従来のZSM-5型のゼオライトよりも選択性が非常に良好であるとの結果を得て本発明を完成した。

即ち本発明の目的は新規で有用なゼオライト組成物を提供することであり、その要旨は、水に難溶性のアルミナ源とシリカ源・リン酸源及びテトラアルキルアンモニウムブロミドとを含有する水性混合物を水熱反応させることにより得られる結晶性アルミノホスホシリケートであつて、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1~50、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.01~10であり、かつ、主要な粉末X線回折ピークが下記表-1又は表-2：

表 - 1

| 面間隔(Å) | ピーク強度 |
|-----------|-------|
| 11.1±0.3 | 中～強 |
| 10.0±0.3 | 中～強 |
| 7.4±0.2 | 弱 |
| 7.1±0.2 | 弱 |
| 6.3±0.2 | 弱 |
| 6.04±0.2 | 弱 |
| 5.56±0.1 | 弱 |
| 5.01±0.1 | 弱 |
| 4.60±0.08 | 弱 |
| 4.25±0.08 | 弱 |
| 3.85±0.07 | 強 |
| 3.71±0.05 | 強 |
| 3.04±0.03 | 弱 |
| 2.99±0.02 | 弱 |
| 2.94±0.02 | 弱 |

表 - 2

| 面間隔(Å) | ピーク強度 |
|-----------|-------|
| 11.2±0.2 | 中 |
| 10.1±0.2 | 中 |
| 6.73±0.2 | 弱 |
| 5.75±0.1 | 弱 |
| 5.61±0.1 | 弱 |
| 5.03±0.1 | 弱 |
| 4.62±0.1 | 弱 |
| 4.39±0.08 | 弱 |
| 3.86±0.07 | 強 |
| 3.73±0.07 | 中 |
| 3.49±0.07 | 弱 |
| 3.07±0.05 | 弱 |
| 3.00±0.05 | 弱 |
| 2.01±0.02 | 弱 |

で示されるものであることを特徴とするゼオライト組成物、に存する。

以下、本発明につき詳細に説明するが、まず本発明に係るゼオライト組成物及びその合成法における特徴について説明する。

その第1の特徴は、本発明に係るゼオライト組成物の製造においては、アルミナ源として水に実質上不溶な固体状のアルミナ給源を用いることである。従来、シリカ/アルミナ比が10以上のゼオ

ライトの合成に際しては水に易溶性のアルミナ源を使用することが一般的である。このようなアルミナ源の代表的な例としては硫酸アルミニウム、アルミナ酸ナトリウムなどがある。この理由としては、水に可溶性のアルミナ源を用いてゲルを調製した方が、反応性の良いゲルが生成し、そしてゼオライト結晶の成長が容易になるためと推定される。これに対し、水に不溶性のアルミナ源を使用する例としては、例えばCSZ/1型ゼオライト(特開昭57-7823)等のシリカ/アルミナモル比が低いゼオライトの合成に比較的多く見られるが、ZSM-5型ゼオライト合成の実施例等では圧倒的に水に可溶性のアルミナ源を使用した実験例が多い。本発明者らは水に水溶性のアルミナ源を使用しても、リン酸等が存在する条件下では、従来よく使用されてきた水に易溶性のアルミナ源よりも良好な性質を有するゼオライト組成物が生成することを見出した。水に不溶性のアルミナ源としては、水酸化アルミニウム、水和アルミナ、各種の非晶質または結晶性アルミナ、リン酸アルミニウム等を挙げることができ、いずれも本発明に適用しうるが、これらの中でも擬ペーマイト相のアルミナを使用するのがより好適である。

本発明の第2の特徴としては、高シリカゼオライト、特にZSM-5型ゼオライトとしては仕込み時のシリカ/アルミナモル比を顕著に低くし得る点であり、このため生成物のシリカ/アルミナモル比も同様に低いという点である。モービル・オイル社により開発された高シリカゼオライトZSM-5では、生成物のシリカ/アルミナモル比が通常20以上からほぼアルミナの存在しない状態のものまで広範囲に合成されている。前述のようにZSM-5型ゼオライトではシリカ/アルミナモル比が高いことが特徴的であり、実際その製造例、使用例を見るに、その比が約30以上の場合が多い。高シリカゼオライトの合成では、仕込みゲル組成のシリカ/アルミナモル比が生成物のシリカ/アルミナモル比とほぼ対応するので仕込み時のこの比も約30以上の場合が多い。この比が低く、特に20以下となった場合には他の結晶相、例えばモルデナイトあるいは α -クリストバライトなどが、ZSM-5型ゼオライトにかわり主たる結晶相となるか、非晶質の生成物しか得られない。すなわち、実質上他の不純物相に汚染されて

いないZSM-5型ゼオライトを合成することは困難であつた。そのため、これらを触媒として用いた場合は反応選択性等が当然良好ではなかつた。しかしながら、本発明者らは水に不溶性のアルミナ源、特に擬ペーマイト相を使用し、リン酸源を共存させることにより、シリカ/アルミナモル比が20より低い場合でも目的とするゼオライト相が容易にしかも他の結晶相の汚染を抑制して生成することを見出した。本発明により始めて仕込み時のシリカ/アルミナモル比が20より低く、さらに5程度であつても、ZSM-5型ゼオライトが純粋な結晶相としてあるいは微量の他の結晶相を含むのみの殆ど純粋な結晶組成物として得られることが明らかになった。なお、他の結晶相がいくらか粉末X線パターンで観測される場合においても、反応選択性は良好である。

本発明の第3の特徴は、本発明に係るゼオライト組成物中にリンが含有されることである。ゼオライト、例えばZSM-5型ゼオライトにおいては、通常、ゼオライトを一度合成した後に、種々のリン化合物によつて当該ゼオライトを修飾する方法が知られている(J.Catal., 76418('82)。リンを担持することにより、触媒としての反応の選択性改良が認められている。これに対して、リン酸源を合成時に添加してゼオライトを製造する技術も公知であり、例えば特開昭59-13621にはリン酸塩を緩衝剤として使用する方法が開示されている。この公開特許公報ではシリカ/アルミナモル比が70より大きく、好ましくは500以上の高シリカゼオライトを合成する際にリン酸塩を添加し、結晶形態を規定したゼオライトを製造する方法を記載している。その生成物中に含まれるリンの含有量は0.01wt%程度以下である。また、従来の他の公知の技術を見てもZSM-5型ゼオライト中に含まれるリンの含有量は僅かである。これに対し、本発明者らが完成するに到つたゼオライト製造法に依れば、生成物中のリンの含有量は少なくとも0.05wt%以上であり、ある場合では1.0wt%以上にも達する。すなわち本発明に係るゼオライト組成物中には、それを修飾する以前にかなりの量のリンが存在する。

本発明の第4の特徴としては、本発明によるゼオライト組成物を触媒として用いた場合に、その反応選択性が良好なことがある。すなわち、本発

9

明により製造された、例えばZSM-5型ゼオライトは、後に示す実施例より明らかな如く、従来のZSM-5型ゼオライトと比較してその反応選択性に優れ、従来のZSM-5型ゼオライトが保持する形状選択性がさらに改良されることが判明した。

次に本発明に係るゼオライトの組成物の製造方法について説明する。

本発明のゼオライト組成物は従来のアルミノシリケートゼオライト合成と同様に、反応混合物を形成した後、結晶化が進行するまで加熱することにより合成される。反応混合物はリン酸源、アルミナ源、シリカ源、(必要により)水酸化物源、水及びテトラアルキルアンモニウムブロミドを混合することにより調製される。リン酸源としてはリン酸が、アルミナ源としては水に実質上不溶性のアルミナ、特に擬ベーマイト相が好適に使用される。また、水溶液中で不溶性のアルミナを形成することの可能なアルミナ源あるいはリン酸アルミニウム及びそれを水溶液中で形成しうるリン酸源及びアルミニウム源の組合せも用いることが可能である。シリカ源としては従来のゼオライト製造技術で使用される水ガラス、コロイド状シリカ、シリカヒドロゲル、無水ケイ酸、オルトエチルシリケート等を用いることができるが、好ましいシリカ源はコロイド状シリカである。また、テトラアルキルアンモニウムブロミドとしては、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等が使用される。水酸化物源はシリカ源として水ガラスを使用する場合にもその添加を省くことができるが、例えばシリカゾルを用いる際には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物等を適量加えることが必要である。

水熱反応前に調製するスラリー状混合物の組成範囲は以下の範囲より適宜選択される。該範囲は生成ゼオライトの組成とは必ずしも一致せず、原料が水溶媒中に溶存し生成物中に取り込まれない条件も存在する。従って、シリカ源を過剰に仕込む場合もある。

10

| | | 通常 | 好適な範囲 | より好適な範囲 |
|--------------------------------------|-----|-----------|-----------|-----------|
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | モル比 | 1~1000 | 1~200 | 2~100 |
| $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ | " | 0.05~1.0 | 0.05~0.50 | 0.05~0.40 |
| OH^-/SiO_2 | " | 0.02~2.00 | 0.05~2.00 | 0.10~2.00 |
| R/SiO_2 | " | 0.01~1.0 | 0.01~1.0 | 0.01~0.5 |

(ただしRは有機テンプレート剤)

ゲル組成物は実質的に結晶化が進行する温度で必要な時間加熱することで目的生成物へと導くことができるが、好適には100~300℃の反応温度で結晶化が進行するまで加熱を実施することが好ましい。加熱反応時間は、使用する原料、混合物組成比、水熱反応器温度などによつて当然変化するが、実質的には12時間から約30日間が適当である。該反応は通常ゲル組成物を耐圧容器に入れて自然発生圧下あるいは結晶化を阻害しない気体の共存下で合成される。このようにして得た生成物は、前記表-1又は表-2、主として表-1に示される粉末X線回折パターンを有し、その組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1~50、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.01~10の範囲に存在する。

上述のごとく製造されたゼオライト組成物中には添加した有機テンプレート剤が取り込まれているが、これは例えば焼成により容易に除去することができる。この操作によりゼオライト中の水分も除かれ、いわゆる活性化された状態となり、種々の分子例えば水、有機化合物等を吸着しうる状態となる。

さらに触媒として用いる場合、所望であれば様々の金属イオンでイオン交換することができる。また当該ゼオライトをH型にするには、当業者によく知られているように、アンモニウムイオンでイオン交換した後、焼成するか、あるいは直接酸と反応させることにより実施できる。

本発明によるゼオライト組成物を触媒として用いる反応としては、様々のものが挙げられるが、特に形状選択性が必要とされる反応、例えばジアルキルベンゼン化合物の製造、メタノールからの炭化水素合成等に好適に用いられる。

このような例の1つとしてトルエンのアルキル化によるジアルキルベンゼンの製造がある。従来

11

からトルエンをメチル化してキシレン類を製造する技術が知られており、種々の触媒で検討されてきた。ZSM-5 型ゼオライトを触媒とし、トルエンのメタノールによるアルキル化反応でキシレン類を製造する技術は公知である。しかし、未修飾のZSM-5 では、最も有用である *p*-キシレンの選択率が低く、キシレン類の分布は熱力学的組成に近いものになっている。本発明に係る生成物を触媒として使用することにより、未修飾のままでも *p*-キシレンの選択率が改良される。本発明に係る生成物を触媒としてトルエンをアルキル化してジアルキルベンゼンを製造する際の反応条件としては、常圧～50kg/cm²の圧力、温度300～600℃、トルエン/アルキル化剤のモル比1～5、及びWHSV0.5～40hr⁻¹の範囲が適当である。反応ガスとして水素を同伴ガスとして使用する場合にはH₂/トルエンのモル比1～10の範囲が好適である。アルキル化剤としてはメタノール、エタノールなどのアルコールや、エチレン、プロピレン等のオレフィンが好適に使用できる。

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によつて限定されるものではない。なお以下の実施例において、擬ペーマイトとしてはコンデシア社製品（Al₂O₃含有量75%）を、またシリカゾルとしては触媒化成社製品（カタロイドS-30H、SiO₂含有量30%）を用いた。

実施例 1

水酸化ナトリウム15.2gを水200mlに溶解し、これに85%リン酸23.1gを水200mlに溶解した水溶液を混合した。この溶液にテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）18.7gを添加し、攪拌を続けながら擬ペーマイト6.9gを加えた。この混合物を均一になるまで攪拌した後、100.2gのシリカゾルを徐々に添加し、ついで4.5gの水酸化ナトリウムを30mlの水に溶解した溶液を加

12

え、室温で約30分間攪拌した。このゲル組成物をステンレス製オートクレーブに移し、160℃で75時間加熱して水熱反応させた。濾過して生成物を回収し、1ℓの水、500mlの熱水、さらに200ℓの水で洗浄した後、100℃で乾燥した。収量47.5g。この生成物の粉末X線回折図は、ZSM-5 型のパターン（前記表-1）を示し極く微量のギスモンデン型結晶によると思われる回折ピークが検出された。

10 本実施例におけるゲル組成はSiO₂/Al₂O₃10、P₂O₅/SiO₂ 0.20、NaOH/SiO₂ 0.96、R/SiO₂ 0.14であつた。また生成物の化学分析値はP1.6wt%、P₂O₅/SiO₂モル比0.21、SiO₂/Al₂O₃モル比10.1であつた。

15 実施例 2～10

実施例1とはほぼ同様の操作により合成を行った。これらのゲル組成及び水熱反応条件を表3に示した。

比較例 1

20 アルミナ源として擬ペーマイトのかわりにアルミン酸ナトリウムを使用して実施例8と同じ組成の混合物を調製し、150℃で68時間、水熱反応を行なつた。生成物の粉末X線回折パターンを測定した所、非晶質相であつた。

25 実施例 11

実施例1～10で合成した水熱反応生成物を次のようにして触媒化（H型化）した。まず水熱反応生成物を空気流通下540℃で6時間焼成した。次にこの焼成品1.0g当り塩化アンモニウム1.33g、水11.1mlの水溶液中にて、100℃で2時間加熱した後濾過した。この操作を3回繰り返した後、生成物を水でよく洗い、100℃で乾燥した。さらに打錠成型して7～12メツシュの粒度にそろえた後、空気流通下540℃で再度6時間焼成した。表3にこれらの触媒番号と化学分析結果とを記載した。

表 3

| 実施例 | テンプレート剤 (R) | ゲル組成(モル比) | | | | | 水熱反応条件 | XRD | 触媒番号 | 生成物(H型)分析結果 | | |
|-----|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------|-----------------------|------|-------------|---|--|
| | | P ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | NaOH | R | | | | P (wt%) | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比) | P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ (モル比) |
| 2 | TPABr | 0.20 | 0.10 | 1.0 | 0.89 | 0.14 | 150°/72hr | ZSM-5型 | 2 | 0.18 | 10.5 | 0.023 |
| 3 | " | " | 0.20 | " | " | " | 160°/71hr | " | 3 | 0.024 | 4.9 | 0.024 |
| 4 | " | " | " | " | 0.96 | " | 160°/111hr | " | 4 | 0.33 | 5.4 | 0.33 |
| 5 | " | " | " | " | 1.03 | " | 160°/72hr | " | 5 | 0.21 | 5.3 | 0.21 |
| 6 | " | " | 0.08 | " | 0.89 | " | 150°/ " | " | 6 | 0.94 | 13.6 | 0.18 |
| 7 | " | " | 0.04 | " | 0.85 | " | " / " | " | 7 | 1.5 | 27.1 | 0.45 |
| 8 | " | " | 0.02 | " | 0.82 | " | " / 69hr | " | 8 | 0.22 | 49.2 | 0.12 |
| 9 | TEABr ^{*1} | " | 0.20 | " | 0.96 | " | 160°/87hr | " | 9 | 0.021 | 4.2 | 0.021 |
| 10 | TBABr ^{*2} | " | " | " | " | " | 160°/72hr | ZSM-11型 ^{*3} | 10 | 0.026 | 5.2 | 0.026 |

〔注〕 *1) TEABr: テトラエチルアンモニウムブロミド

*2) TBABr: テトラブチルアンモニウムブロミド

*3) ZSM-11型: 前記表-2の回折パターン

15

実施例 12~16

実施例11で調製した各触媒を用いてトルエンのメタノールによるアルキル化反応を実施し、p-キシレン合成に対する形状選択性を評価した。反応は常圧流通反応で石英製の反応管を用いた。反応条件はトルエン/メタノールモル比2 WHSV10hr⁻¹で行なった。なお触媒は反応前に窒素気流中、500℃で1時間前処理した後、反応に供した。これらの結果を表4にまとめて示した。

比較例 2

以下のようにしてリン酸源を添加せず、水に可溶性のアルミナ源を使用してZSM-5型ゼオライトを合成した。

2.9gの水酸化ナトリウムを100mlに水に溶解した水溶液に6.2gのアルミン酸ナトリウムを添加した後、29.9gのジエタノールアミンを加えた。次に、攪拌を続けながら264gのシリカゲルを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。このゲル水溶液を170℃で86時間水熱反応を行なった。

比較例 3

比較例2の水熱反応生成物を実施例11と同様にして触媒化し、実施例12と同様な条件下に反応を実施した。結果を表4に示す。

表 4

| 実施例 | 触媒番号 | 反応結果 ^{*)} | | | |
|-----|------|--------------------|-------|-------|-------|
| | | 反応時間 | | | |
| | | 1~2hr | 3~4hr | 5~6hr | 7~8hr |
| 12 | 1 | 500° | ← | ← | ← |
| | | 26.4 | 26.9 | 27.1 | 26.0 |
| | | 60.8 | 64.4 | 65.7 | 66.0 |
| 13 | 4 | 525° | ← | ← | ← |
| | | 29.3 | 30.7 | 32.4 | 31.6 |
| | | 52.0 | 55.5 | 57.9 | 59.1 |
| 14 | 5 | 500° | ← | ← | |
| | | 26.2 | 26.5 | 27.2 | |

16

| 実施例 | 触媒番号 | 反応結果 ^{*)} | | | |
|------|------|--------------------|-------|-------|-------|
| | | 反応時間 | | | |
| | | 1~2hr | 3~4hr | 5~6hr | 7~8hr |
| | | 51.7 | 54.4 | 56.6 | |
| 15 | 6 | 500° | ← | ← | ← |
| | | 27.0 | 28.7 | 28.1 | 27.2 |
| | | 42.0 | 44.0 | 44.5 | 44.5 |
| 16 | 7 | 500° | ← | ← | ← |
| | | 27.9 | 28.2 | 27.3 | 29.0 |
| | | 42.2 | 43.3 | 44.4 | 44.5 |
| 比較例3 | | 505° | ← | 510° | |
| | | 44.3 | 38.6 | 33.7 | |
| | | 23.8 | 24.6 | 25.6 | |

*) 反応結果の各欄中、上段は反応温度(℃)を、中段はトルエンの転換率(%；理論最大値は50%)を、また下段は生成キシレン中のp-キシレンの割合(%)を示す。

上記表4から本発明に係るゼオライト組成物は従来のZSM-5型ゼオライトに比較して、p-キシレンの選択性が大幅に向上していることが認められる。

25 【発明の効果】

本発明のゼオライト組成物はこれを触媒として使用した際に選択性、特に形状選択性が良好である。